

ff)

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-186702

(43)公開日 平成5年(1993)7月27日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 B 67/50		Z 7306-4H		
G 0 3 G 5/06	3 7 1	8305-2H		

審査請求 未請求 請求項の数5(全 23 頁)

(21)出願番号 特願平4-21681

(22)出願日 平成4年(1992)1月13日

(71)出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社  
東京都港区赤坂三丁目3番5号

(72)発明者 額田 克己

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社竹松事業所内

(72)発明者 今井 彰

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社竹松事業所内

(72)発明者 大門 克己

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社竹松事業所内

(74)代理人 弁理士 渡部 剛

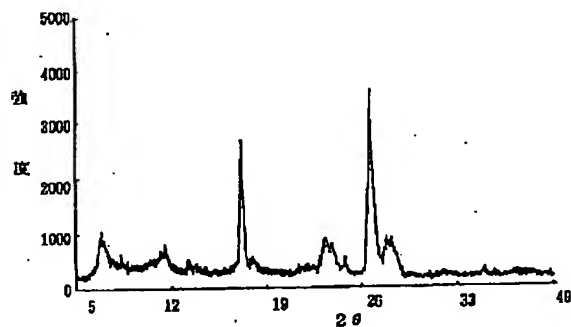
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ジハロゲン化スズフタロシアニンとハロゲン化ガリウムフタロシアニンとの混合結晶およびそれを用いた電子写真感光体

(57)【要約】

【目的】 ジハロゲン化スズフタロシアニンとハロゲン化ガリウムフタロシアニンとからなる新規な混合結晶、およびそれを用いた、高い感度、優れた繰返し安定性および環境安定性を有する電子写真感光体を提供する。

【構成】 ジハロゲン化スズフタロシアニンとハロゲン化ガリウムフタロシアニンとからなるフタロシアニン混合結晶であって、好ましいものとして、X線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角度( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) =  $26.9^\circ$  に強い回折ピークを有する物があげられる。これらのフタロシアニン混合結晶は、電子写真感光体の感光層における電荷発生材料として有用である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジハロゲン化スズフタロシアニンとハロゲン化ガリウムフタロシアニンとからなるフタロシアニン混合結晶。

【請求項2】 ジハロゲン化スズフタロシアニンがジクロロスズフタロシアニンであることを特徴とする請求項1記載のフタロシアニン混合結晶。

【請求項3】 ハロゲン化ガリウムフタロシアニンがクロロガリウムフタロシアニンであることを特徴とする請求項1記載のフタロシアニン混合結晶。

【請求項4】 X線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角度( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) =  $26.9^\circ$  に強い回折ピークを有することを特徴とする請求項1記載のフタロシアニン混合結晶。

【請求項5】 請求項1および請求項4のいずれかに記載の、ジハロゲン化スズフタロシアニンとハロゲン化ガリウムフタロシアニンとからなるフタロシアニン混合結晶を感光層に含有することを特徴とする電子写真感光体。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ジハロゲン化スズフタロシアニンとハロゲン化ガリウムフタロシアニンとの混合結晶およびそれを用いた電子写真感光体に関する。

【0002】

【従来の技術】 近赤外に感度をもつ電子写真感光体の電荷発生材としては、スクアリリウム顔料、ビスアゾ顔料、トリスアゾ顔料、フタロシアニン顔料などが知られているが、これらのうち、フタロシアニン顔料が特に高い感度を示すことから、近年特に注目されており、種々の提案がなされている。例えば、ガリウムフタロシアニンについては、特開平1-221459号公報に、 $2\theta \pm 0.2^\circ = 6.7, 15.2, 20.5$  および  $27.0, 2\theta \pm 0.2^\circ = 6.7, 13.7, 16.3, 20.9$  および  $26.3, 2\theta \pm 0.2^\circ = 7.5, 9.5, 11.0, 13.5, 19.1, 20.3, 21.8, 25.8, 27.1, 33.0$ 、および  $2\theta \pm 0.2^\circ = 27.1$  に強いピークを持ち、他が10%以下の結晶が、電子写真感光体の電荷発生材として有効であることが報告されている。また、スズフタロシアニンについては、例えば、特開平1-144057号公報や特開昭62-119547号公報に、ジクロロスズフタロシアニンの新規結晶型のものおよび電荷輸送材との組み合わせが記載されている。

【0003】 また、特開昭62-67094号公報には、ブラッグ角度( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) =  $27.3^\circ$  に最も強い回折ピークを有するオキシチタニウムフタロシアニンが開示されている。このオキシチタニウムフタロシアニンは非常に高感度を有するが、繰り返し安定性、塗布液中での結晶型の安定性、分散性等に問題があるた

め、その問題を解決する方法として、少量の置換フタロシアニンを混合する方法など（例えば、特開平3-9962号、特公昭55-27583号、特公昭54-44684号公報等）が提案されている。しかしながら、その場合、混合する置換フタロシアニンは、無置換フタロシアニンと結晶型が著しく異なり、混合することにより電子写真特性が低下してしまうなどの新たな問題が生じている。また、オキシチタニウムフタロシアニンと他のフタロシアニンとの混合結晶についても種々のものが提案されている。（例えば、特開平1-142658号、特開平2-70763号、特開平2-170166号、特開平2-272067号公報）

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者等は、これらの問題を解決し、電子写真特性、生産性に優れた電子写真感光体を開発すべく、種々のフタロシアニンの結晶型について検討した結果、先に特願平3-116630号明細書に開示したように、ハロゲン化ガリウムフタロシアニンにおいて種々の高感度を示す新規結晶型を見出した。また、特願平3-126489号明細書および特願平3-274872号明細書に開示したように、ジハロゲン化スズフタロシアニンについても種々の高感度を示す新規結晶型を見出した。しかしながら、ハロゲン化ガリウムフタロシアニンは、環境変動に対する安定性において、ジハロゲン化スズフタロシアニンに若干劣り、また、ジハロゲン化スズフタロシアニンは、環境変動に対する安定においては非常に優れるが、感度においてハロゲン化ガリウムフタロシアニンに若干劣るという問題点があった。本発明は、上記のような問題を改善することを目的となされたものである。

【0005】 したがって、本発明の目的は、ジハロゲン化スズフタロシアニンとハロゲン化ガリウムフタロシアニンとからなる新規な混合結晶を提供することにある。本発明の他の目的は、優れた感度を有し、環境変動に対する安定性に優れた電子写真感光体を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、ジハロゲン化スズフタロシアニンとハロゲン化ガリウムフタロシアニンの2種のフタロシアニンを使用し、検討を加えた結果、これらの混合結晶は新規なものであって、電子写真感光体の電荷発生材として優れたものであることを見出し、本発明を完成した。すなわち、本発明のフタロシアニン混合結晶は、ジハロゲン化スズフタロシアニンとハロゲン化ガリウムフタロシアニンとからなることを特徴とする。本発明の電子写真感光体は、上記フタロシアニン混合結晶を電荷発生材として含有する感光層を有することを特徴とする。

【0007】 以下、本発明について詳細に説明する。本発明のフタロシアニン混合結晶は、上記の構成を有する

10

20

30

40

50

が、特に、X線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角度 ( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) =  $26.9^\circ$  に強い回折ピークを有するものが、非常に高感度を示すので好ましい。本発明の混合結晶においては、混合結晶を構成するそれぞれのフタロシアニンのイオン化ポテンシャル (I p) が、ハロゲン化ガリウムフタロシアニンは約5.2~5.3 eVであり、ジハロゲン化スズフタロシアニンは約5.4~5.5 eVであって、両者は異なっており、それによって増感作用が発生しているものと考えられる。

【0008】本発明の混合結晶を構成するジハロゲン化スズフタロシアニンは、フタロニトリルと2塩化スズ、あるいは4塩化スズとを適当な有機溶媒中で反応させる方法、ジイミノイソインドリンと2塩化スズ、あるいは4塩化スズとを適当な有機溶媒中で反応させる方法等の公知の方法で合成することができる。ジハロゲン化スズフタロシアニンの好ましい具体例として、ジクロロスズフタロシアニンをあげることができる。また、ハロゲン化ガリウムフタロシアニンは、トリハロゲン化ガリウムとフタロニトリル或いはジイミノイソインドリンとを、適当な有機溶媒中で反応させれば方法等、公知の方法によ

って合成することができる。ハロゲン化ガリウムフタロシアニンの好ましい具体例として、クロロガリウムフタロシアニンをあげることができる。

【0009】ジハロゲン化スズフタロシアニとハロゲン化ガリウムフタロシアニとの混合結晶は、ジハロゲン化スズフタロシアニとハロゲン化ガリウムフタロシアニとを適当な比率で混合し、ボールミル、サンドミル、ニーダー、乳鉢等を用いて乾式粉碎或いはソルトミリング等のミリング処理を行い、明確なX線回折ピークを示さなくなるまで粉碎するか、或いは、それぞれのフタロシアニンを単独で非晶化した後、それらを混合し、次いで、塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類、トルエン、ベンゼン、クロロベンゼン等の芳香族炭化水素類、メタノール、エタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類、ヘキサン、オクタン等の脂肪族炭化水素類、エーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン (THF) 等のエーテル類、または、これら有機溶剤の混合溶剤、或いは、これら有機溶剤と水との混合溶剤等を用いて処理することにより得られる。非晶化処理の前にあらかじめジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、THF、塩化メチレン、スルホラン等の溶剤中で、ジハロゲン化スズフタロシアニとハロゲン化ガリウムフタロシアニをなじませておくのが好ましい。また、用いる溶剤量、処理時間等には特に制限はなく、ボールミル、サンドミル等を用いてミリングしながら処理することも効果的である。

【0010】本発明の上記フタロシアニ混合結晶は、電子写真感光体の感光層における電荷発生材として使用した場合に、結晶型の安定性、分散性、感度等の点で優

れたものであり、したがって、繰返し安定性、環境安定性の優れた電子写真感光体を得ることができる。

【0011】本発明の電子写真感光体において、導電性支持体上に設けられた感光層は、単層構造のもの、および電荷発生層と電荷輸送層とよりなる積層構造を有するものでもよい。感光層が積層構造の場合において、電荷発生層における結着樹脂としては、広範な絶縁性樹脂から選択することができる。また、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセン、ポリビニルピレン、ポリシランなどの有機光導電性ポリマーから選択することもできる。好ましい結着樹脂としては、ポリビニルブチラル樹脂、ポリアリレート樹脂 (ビスフェノールAとフタル酸の重縮合体等)、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、フェノキシ樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、ポリビニルピリジン樹脂、セルロース樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、カゼイン、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂等の絶縁性樹脂をあげることができるが、これらに限定されるものではない。これらの結着樹脂は単独あるいは2種以上混合して用いることができる。

【0012】電荷発生層は、上記結着樹脂を有機溶剤に溶解した溶液に、上記フタロシアニ混合結晶を分散させて塗布液を調製し、それを導電性支持体上に塗布することによって形成することができる。その場合、使用するフタロシアニ混合結晶と結着樹脂の配合比 (重量比) は、10:1~1:10の範囲が好ましい。またこれらを分散させる方法としては、ボールミル分散法、アトライター分散法、サンドミル分散法等の通常の方法を用いることができるが、この際、分散によって結晶型が変化しない条件が必要とされる。ちなみに、本発明において実施する前記の分散法のいずれについても、分散前と結晶型が変化していないことが確認されている。さらにこの分散の際、粒子を0.5  $\mu\text{m}$ 以下、好ましくは0.3  $\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは0.15  $\mu\text{m}$ 以下の粒子サイズにすることが有効である。

【0013】また、これらの分散に用いる溶剤としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、n-ブタノール、ベンジルアルコール、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、酢酸n-ブチル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、メチレンクロライド、クロロホルム等の通常有機溶剤を単独あるいは2種以上混合して用いることができる。

【0014】また、本発明における電荷発生層の厚みは、一般的には、0.1~5  $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.2~2.0  $\mu\text{m}$ が適当である。また、電荷発生層を設ける際に用いる塗布方法としては、ブレードコーティング法、マイヤーバーコーティング法、スプレーコーティング法、浸漬コーティング法、ビードコーティング法、エア

ーナイフコーティング法、カーテンコーティング法等の通常の方法を用いることができる。

【0015】電荷輸送層は、アミノ系化合物、ヒドラゾン化合物、ピラゾリン化合物、オキサゾール化合物、オキサジアゾール化合物、スチルベン化合物、カルバゾール化合物、ベンジジン化合物等、如何なる公知の材料も用いることができ、これら電荷輸送材料を適当な結着樹脂中に含有させて形成されている。また、これら電荷輸送材料は単独でも、2種以上を混合して用いてもよい。さらに電荷輸送層に用いる結着樹脂は、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、メタクリル樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルアセテート樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体、シリコン樹脂、シリコン-アルキッド樹脂、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、スチレン-アルキッド樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾールなどの公知の樹脂を用いることができるがこれらに限定されるものではない。またこれら

【0016】電荷輸送材と結着樹脂との配合比(重量比)は、10:1~1:5の範囲が好ましい。電荷輸送層を設けるためには、電荷輸送材と結着樹脂とを溶剤中に添加して塗布液を作成し塗布すればよいが、溶剤としては、ベンゼン、2-ブタノン等のケトン類、塩化メチレン、クロロホルム、塩化エチレン等のハロゲン化脂肪族炭化水素類、テトラヒドロフラン、エチルエーテル等の環状もしくは直鎖状のエーテル類等の通常の有機溶剤を単独あるいは2種以上混合して用いることができる。塗布方法としては、ブレードコーティング法、マイヤーバーコーティング法、スプレーコーティング法、浸漬コーティング法、ビードコーティング法、エアナイフコーティング法、カーテンコーティング法等の通常の方法を用いることができる。本発明における電荷輸送層の厚みは、一般的には、5~50 $\mu\text{m}$ 、好ましくは10~30 $\mu\text{m}$ の範囲が適当である。

【0017】また、複写機中で発生するオゾンや酸化性ガス、あるいは光、熱による感光体の劣化を防止する目的で、感光層中に酸化防止剤、光安定剤、熱安定剤等の添加剤を添加することができる。酸化防止剤としては、例えば、ヒンダードフェノール、ヒンダードアミン、パラフェニレンジアミン、アリールアルカン、ハイドロキノン、スピロクマロン、スピロインダノンおよびそれらの誘導体、有機硫黄化合物、有機磷化合物等があげられる。光安定剤の例としては、ベンゾフェノン、ベンゾトリアゾール、ジチオカルバメート、テトラメチルピペリジン等の誘導体等があげられる。また、感度の向上、残留電位の低減、繰り返し使用時の疲労低減等を目的とし

て、少なくとも1種の電子受容性物質を含有させることができる。本発明の感光体に使用可能な電子受容物質としては、例えば、無水コハク酸、無水マレイン酸、ジブロム無水マレイン酸、無水フタル酸、テトラブロム無水フタル酸、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、o-ジニトロベンゼン、m-ジニトロベンゼン、クロラニル、ジニトロアントラキノン、トリニトロフルオレノン、ピクリン酸、o-ニトロ安息香酸、p-ニトロ安息香酸、フタル酸等をあげることができる。これらのうち、フルオレノン系、キノン系やC1、CN、NO<sub>2</sub>等の電子吸引性置換基を有するベンゼン誘導体が特に好ましい。

【0018】さらに必要に応じて電荷発生層の上に保護層を設けてもよい。この保護層は、積層構造からなる感光層の帯電時の電荷輸送層の化学的变化を防止するとともに、感光層の機械的強度を改善するために用いられる。保護層は、導電性材料を適当な結着樹脂中に含有させて形成される。導電性材料としては、N、N'-ジメチルフェロセン等のメタロセン化合物、N、N'-ジフェニル-N、N'-ビス(3-メチルフェニル)-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン等の芳香族アミン化合物、酸化アンチモン、酸化スズ、酸化チタン、酸化インジウム、酸化スズ-酸化アンチモン等の金属化合物等の材料を用いることができるが、これらに限定されるものではない。また保護層に用いる結着樹脂としては、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリケトン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルケトン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアクリルアミド樹脂等など公知の樹脂を用いることができる。

【0019】保護層はその電気抵抗が $10^9 \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ となるように構成することが好ましい。電気抵抗が $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ よりも高くなると、残留電位が上昇し、カブリの多い複写物になってしまい、また、 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ よりも低くなると、画像のボケ、解像力の低下が生じてしまう。また、この保護層は、像露光に用いられる光の透過を實質上妨げないように構成されなければならない。本発明で用いる保護層の膜厚は0.5~20 $\mu\text{m}$ 、好ましくは1~10 $\mu\text{m}$ の範囲が適当である。塗布方法としては、ブレードコーティング法、マイヤーバーコーティング法、スプレーコーティング法、浸漬コーティング法、ビードコーティング法、エアナイフコーティング法、カーテンコーティング法等の通常の方法を用いることができる。

【0020】感光層が単層構造を有する場合においては、感光層は上記フタロシアニン混合結晶が電荷輸送材料および結着樹脂よりなる層に分散された構成を有する光導電層よりなる。電荷輸送材料および結着樹脂は、上記したものと同様のものが使用され、そして上記と同様にして光導電層が形成される。

【0021】

【実施例】

合成例1

フタロニトリル50gおよび無水塩化第2スズ27gを、1-クロロナフタレン350ml中に加え、195℃において5時間反応させた後、生成物を濾別し、1-クロロナフタレン、アセトン、メタノール、次いで水で洗浄した後、減圧乾燥して、ジクロロスズフタロシアン結晶18.3gを得た。得られたジクロロスズフタロシアン結晶のX線回折図を図1に示す。

【0022】合成例2

1, 3-ジイミノイソインドリン30g、三塩化ガリウム9.1gをキノリン230gに入れ、窒素気流下200℃において3時間反応させた後、生成物を濾別し、アセトン、メタノールで洗浄した後、乾燥して、クロロガリウムフタロシアン結晶28gを得た。得られたクロロガリウムフタロシアン結晶の粉末X線回折図を図2に示す。

【0023】実施例1

合成例1で得たジクロロスズフタロシアン結晶0.5gと合成例2で得たクロロガリウムフタロシアン結晶9.5gを、メノウボール(20mmφ)500gと共にメノウ製ボットに入れ、遊星型ボールミル(フリッチュ社製:p-5型)にて400rpmで24時間粉碎した。粉碎後の粉末X線回折図を図3に示す。

【0024】実施例2~5

ジクロロスズフタロシアン結晶とクロロガリウムフタロシアン結晶の比を、表1に示す様に変えた以外は、実施例1と同様に粉碎した。得られた混合結晶の粉末X\*

\*線回折図を図4~7に示す。

【0025】実施例6

実施例1で得た混合結晶0.5gを、塩化メチレン15ml、1mmφのガラスビーズ30gとともに容積100mlのガラス容器に入れ、150rpmで24時間ミリングした後、結晶を濾過、乾燥して、0.4gの本発明のジクロロスズフタロシアン-クロロガリウムフタロシアン混合結晶を得た。得られた混合結晶の粉末X線回折図を図8に示す。

10 【0026】実施例7~20

処理する混合結晶、溶剤の組み合わせを表1に示す組み合わせとした以外は、実施例6と同様にして溶剤処理を行った。得られた混合結晶の粉末X線回折図を図9~22に示す。

【0027】比較例1

合成例1で得たジクロロスズフタロシアン結晶10gを用いた以外は、実施例1と同様にして粉碎処理を行った。粉碎後の粉末X線回折図を図23に示す。

【0028】比較例2

20 合成例2で得たクロロガリウムフタロシアン結晶10gを用いた以外は、実施例1と同様にして粉碎処理を行った。粉碎後の粉末X線回折図を図24に示す。

【0029】比較例3~8

処理する結晶、溶剤の組み合わせを表1に示す組み合わせとした以外は、実施例6と同様にして溶剤処理を行った。得られた結晶の粉末X線回折図を図25~30に示す。

【0030】

【表1】

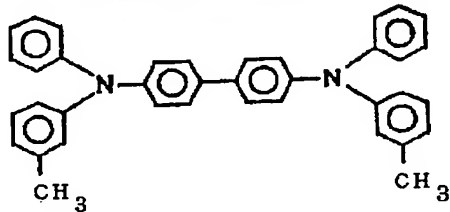
ClGaPc (wt%)	100	95	75	50	25	5	0
Cl <sub>2</sub> SnPc (wt%)	/	/	/	/	/	/	/
乾式粉碎後の結晶型	比較例2 第24図	実施例1 第3図	実施例2 第4図	実施例3 第5図	実施例4 第6図	実施例5 第7図	比較例1 第23図
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 処理	比較例6 第28図	実施例6 第8図	実施例7 第9図	実施例8 第10図	実施例9 第11図	実施例10 第12図	比較例3 第25図
テトラヒドロフラン処理	比較例7 第29図	実施例11 第13図	実施例12 第14図	実施例13 第15図	実施例14 第16図	実施例15 第17図	比較例4 第26図
ベンジルアルコール処理	比較例8 第30図	実施例16 第18図	実施例17 第19図	実施例18 第20図	実施例19 第21図	実施例20 第22図	比較例5 第27図

【0031】実施例21

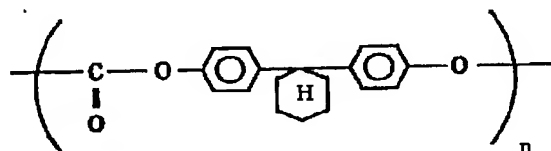
アルミニウムメッキ板状に、有機ジルコニウム化合物(商品名:オルガチックスZC540、松本製薬(株)製)10部、シランカップリング材(商品名:A111

0、日本ユニカー(株)製)2部、イソプロピルアルコール30部、n-ブタノール30部からなる塗布液を用いて浸漬コーティング法で塗布し、150℃において5分間加熱乾燥し、膜厚0.1μmの下引層を形成した。

次に、この下引層上に実施例6で得たジクロロスズフタロシアニンクロロガリウムフタロシアニン混合結晶0.1部をポリビニルブチラール（商品名：エスレックBM-S、積水化学（株）製）0.1部およびシクロヘキサノン10部と混合し、ガラスビーズと共にペイントシェーカーで1時間処理して分散した後、得られた塗布液を浸漬コーティング法で塗布し、100℃において5分間加熱乾燥し、膜厚0.2μmの電荷発生層を形成し\*



(1)



(2)

【0032】得られた電子写真感光体を、常温常湿（20℃、40%RH）の環境下で、フラットプレートスキナーを用いて、次の測定を行った。

VDDP：-6.0KVのコロナ放電を行って負帯電させ、1秒後の表面電位。

dV/dE：バンドパスフィルターを用いて780nmに分光した光での感度。

VRP：50erg/cm<sup>2</sup>の白色光を0.5秒照射した後の表面電位。

ΔVDDP：上記帯電、露光を1000回繰り返した後のVDDPと初期VDDPの変動量。

ΔRP：上記帯電、露光を1000回繰り返した後のVRPと初期VRPの変動量。

また。次に、下記化合物（1）1部と下記構造式（2）で示されるポリ（4、4'-シクロヘキシリデンジフェニレンカーボネート）1部を、モノクロロベンゼン8部に溶解し、得られた塗布液を、電荷発生層が形成されたアルミニウム基板上に浸漬コーティング法で塗布し、120℃において1時間加熱乾燥し、膜厚20μmの電荷輸送層を形成した。

【化1】

それらの結果を表2に示す。

【0033】実施例22～29

表2に示すジクロロスズフタロシアニンクロロガリウムフタロシアニン混合結晶を用いた以外は、実施例21と同様にして電子写真感光体を作製し、同様に評価を行った。それらの結果を表2に示す。

【0034】比較例9～14

表2に示すフタロシアニン結晶を用いた以外は、実施例21と同様にして電子写真感光体を作製し、同様に評価を行った。それらの結果を表2に示す。

【0035】

【表2】

実施例	電荷発生材	電子写真感光体初期特性			耐久性	
		VDDP (V)	$dV/dE$ (Vcm <sup>2</sup> /erg)	VRP (V)	$\Delta VDDP$ (V)	$\Delta VRP$ (V)
実施例21	実施例6	-820	1.6	1.9	5	0.3
実施例22	実施例7	-810	1.9	3	10	0.5
実施例23	実施例8	-750	2.5	5	15	2
実施例24	実施例9	-810	1.9	5	10	2
実施例25	実施例10	-820	1.7	7	10	4
実施例26	実施例11	-820	1.7	8	9	4
実施例27	実施例15	-820	1.9	8	11	5
実施例28	実施例16	-810	1.8	6	8	4
実施例29	実施例20	-825	1.7	5	9	3
比較例9	比較例3	-840	4.0	10	25	7
比較例10	比較例4	-850	3.5	8	20	5
比較例11	比較例5	-845	4.0	11	28	8
比較例12	比較例6	-840	2.8	2.3	10	0.5
比較例13	比較例7	-820	2.4	2.1	10	0.8
比較例14	比較例8	-820	1.9	2	35	0.1

## 【0036】

【発明の効果】本発明のジハロゲン化スズフタロシアンとハロゲン化ガリウムフタロシアンとからなるフタロシアン混合結晶は、安定性の高い新規な結晶型を有するものであり、電子写真感光体の電荷発生材として優れている。この混合結晶を用いた本発明の電子写真感光体は、高い感度を有し、繰返し安定性、環境安定性の優れたものである。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 合成例1のジクロロスズフタロシアン結晶の粉末X線回折図。

【図2】 合成例2のクロロガリウムフタロシアン結晶の粉末X線回折図。

【図3】 実施例1のフタロシアン混合結晶の粉末X線回折図。

【図4】 実施例2のフタロシアン混合結晶の粉末X線回折図。

【図5】 実施例3のフタロシアン混合結晶の粉末X線回折図。

【図6】 実施例4のフタロシアン混合結晶の粉末X線回折図。

【図7】 実施例5のフタロシアン混合結晶の粉末X線回折図。

【図8】 実施例6のフタロシアン混合結晶の粉末X

線回折図。

【図9】 実施例7のフタロシアン混合結晶の粉末X線回折図。

【図10】 実施例8のフタロシアン混合結晶の粉末X線回折図。

【図11】 実施例9のフタロシアン混合結晶の粉末X線回折図。

【図12】 実施例10のフタロシアン混合結晶の粉末X線回折図。

【図13】 実施例11のフタロシアン混合結晶の粉末X線回折図。

【図14】 実施例12のフタロシアン混合結晶の粉末X線回折図。

【図15】 実施例13のフタロシアン混合結晶の粉末X線回折図。

【図16】 実施例14のフタロシアン混合結晶の粉末X線回折図。

【図17】 実施例15のフタロシアン混合結晶の粉末X線回折図。

【図18】 実施例16のフタロシアン混合結晶の粉末X線回折図。

【図19】 実施例17のフタロシアン混合結晶の粉末X線回折図。

【図20】 実施例18のフタロシアン混合結晶の粉

末X線回折図。

【図21】 実施例19のフタロシアニン混合結晶の粉末X線回折図。

【図22】 実施例20のフタロシアニン混合結晶の粉末X線回折図。

【図23】 比較例1のジクロロスズフタロシアニン結晶の粉末X線回折図。

【図24】 比較例2のクロロガリウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図。

【図25】 比較例3のジクロロスズフタロシアニン結晶の粉末X線回折図。

\*【図26】 比較例4のジクロロスズフタロシアニン結晶の粉末X線回折図。

【図27】 比較例5のジクロロスズフタロシアニン結晶の粉末X線回折図。

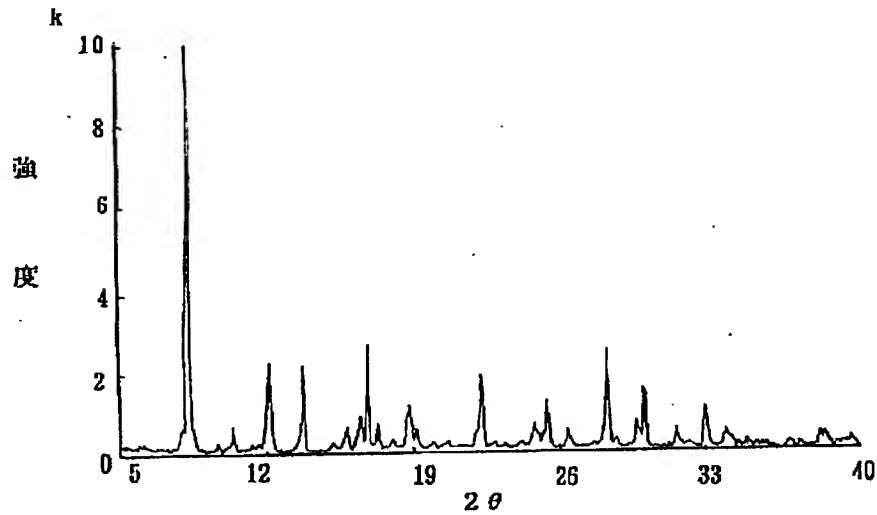
【図28】 比較例6のクロロガリウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図。

【図29】 比較例7のクロロガリウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図。

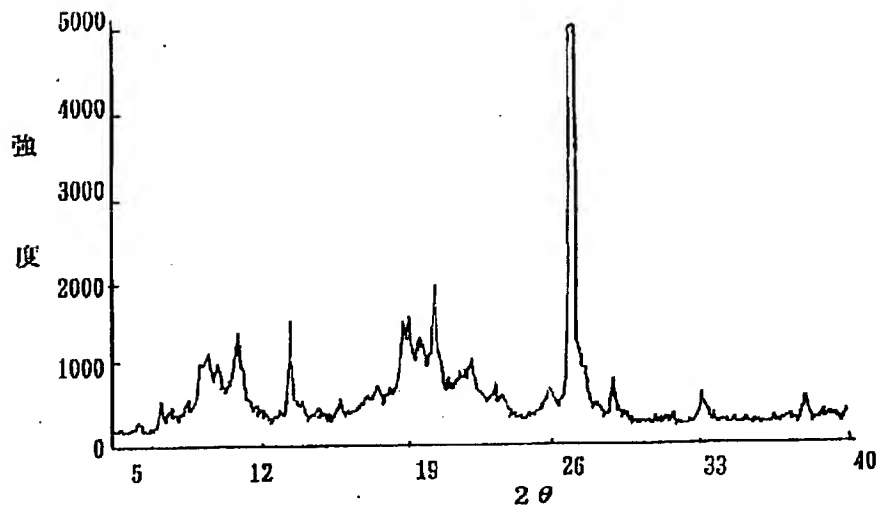
【図30】 比較例8のクロロガリウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図。

\*

【図1】



【図2】

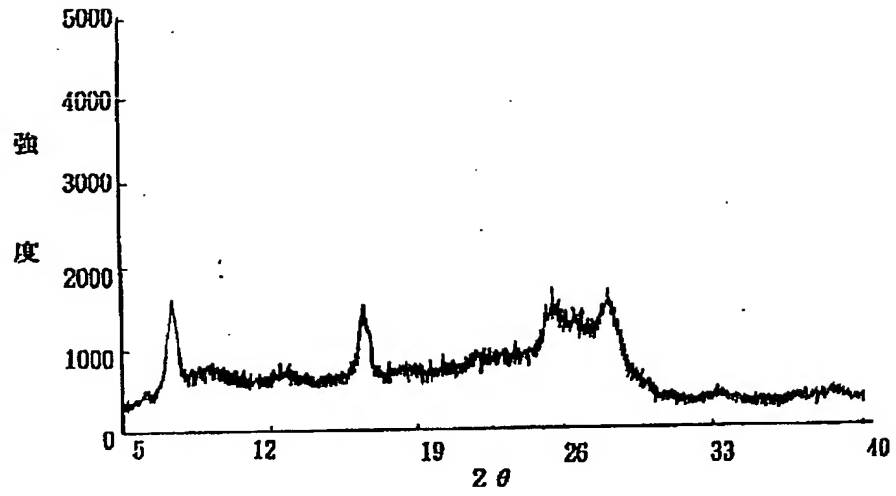




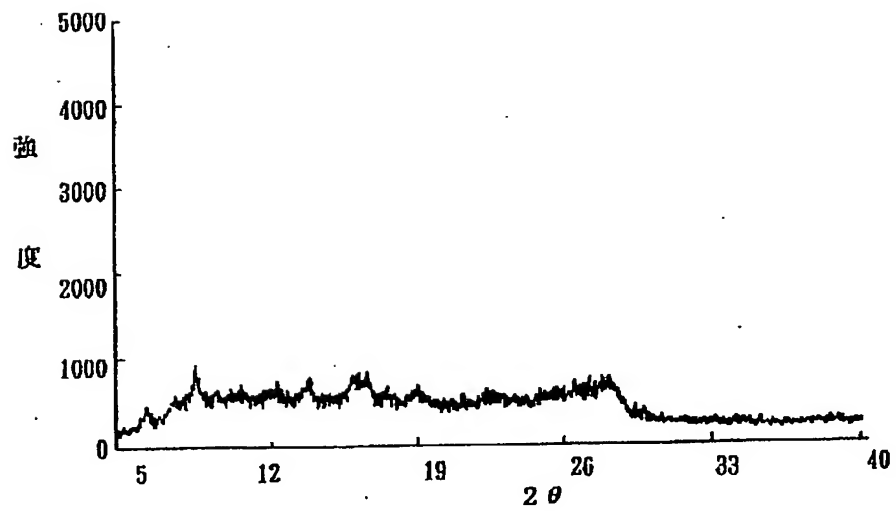
(9)

特開平5-186702

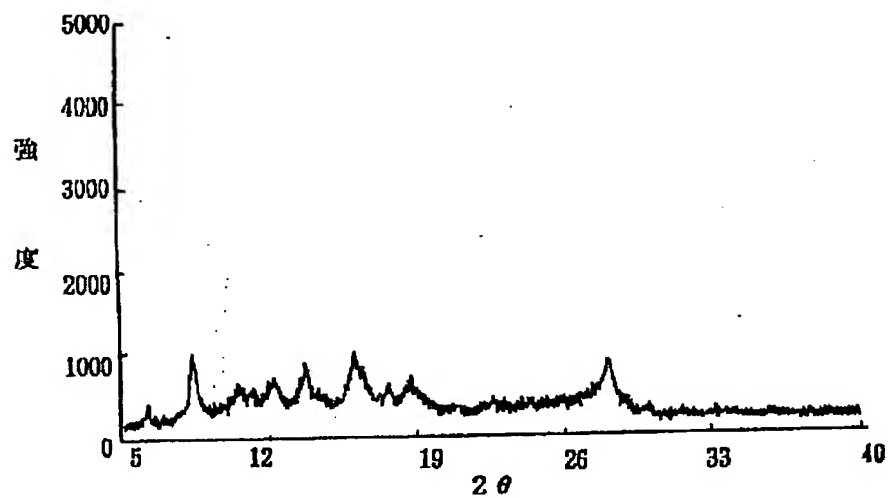
【図3】



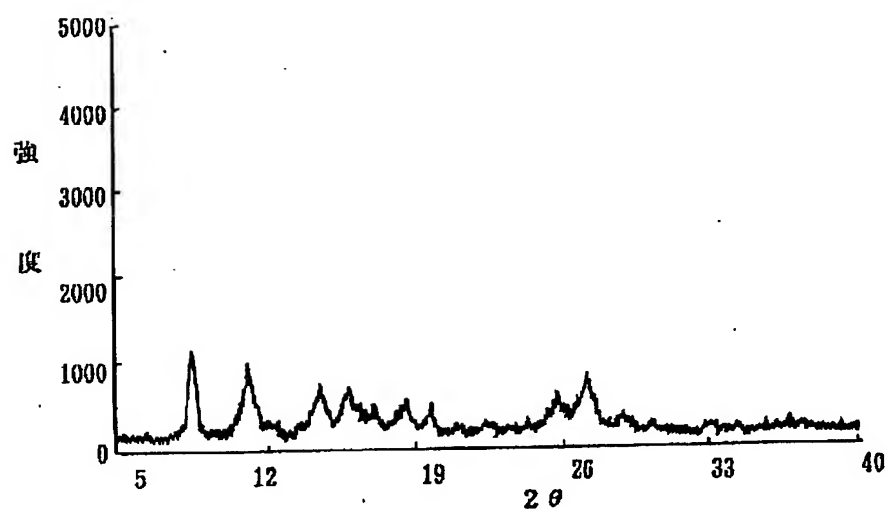
【図4】



【図5】



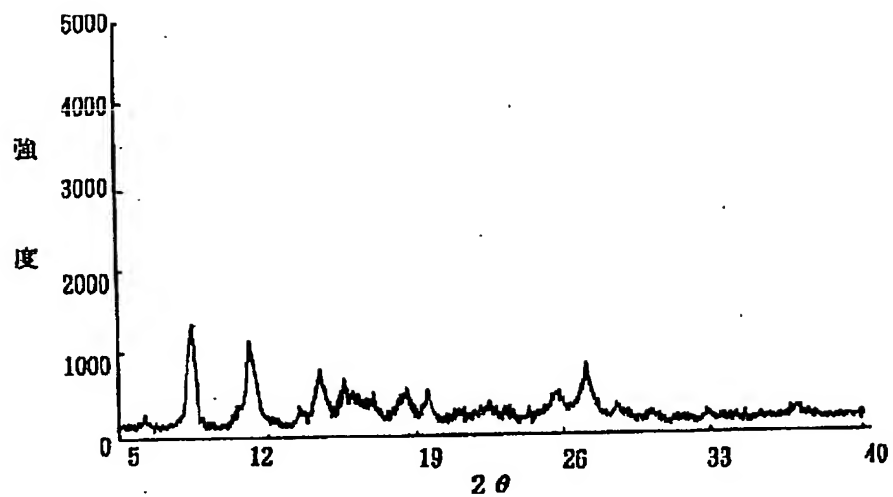
【図6】



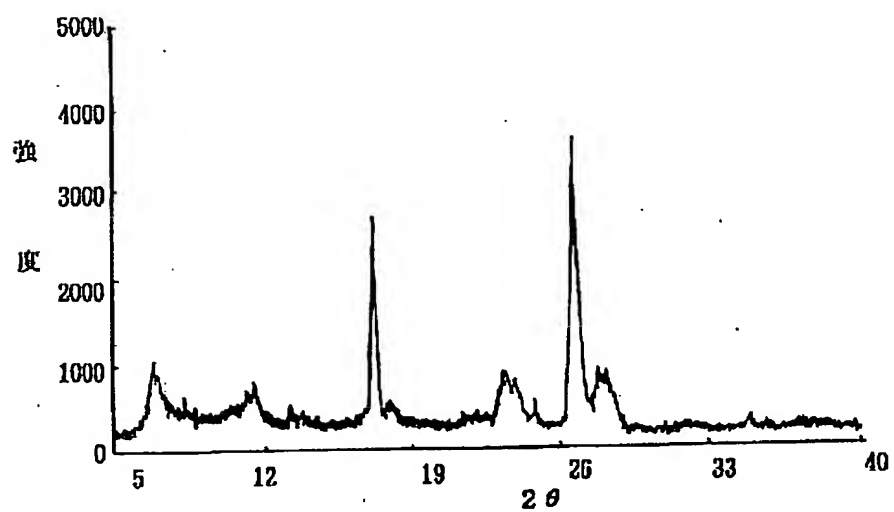
(11)

特開平5-186702

【図7】



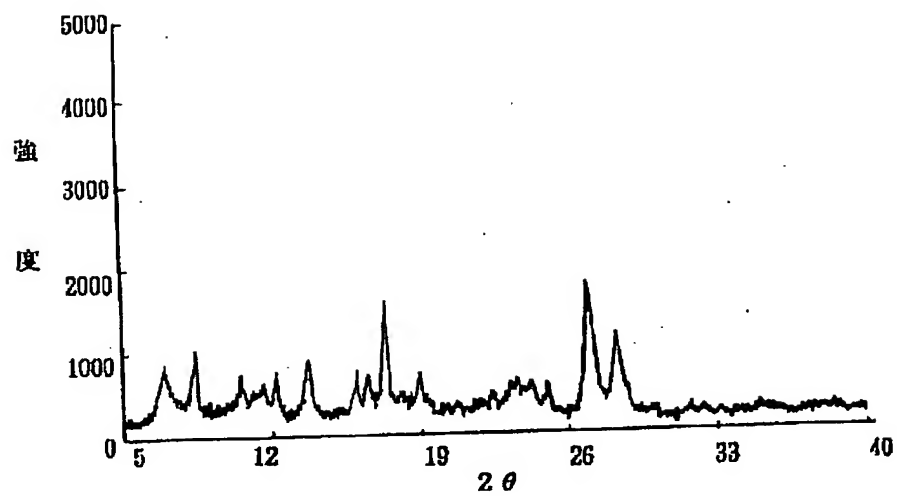
【図8】



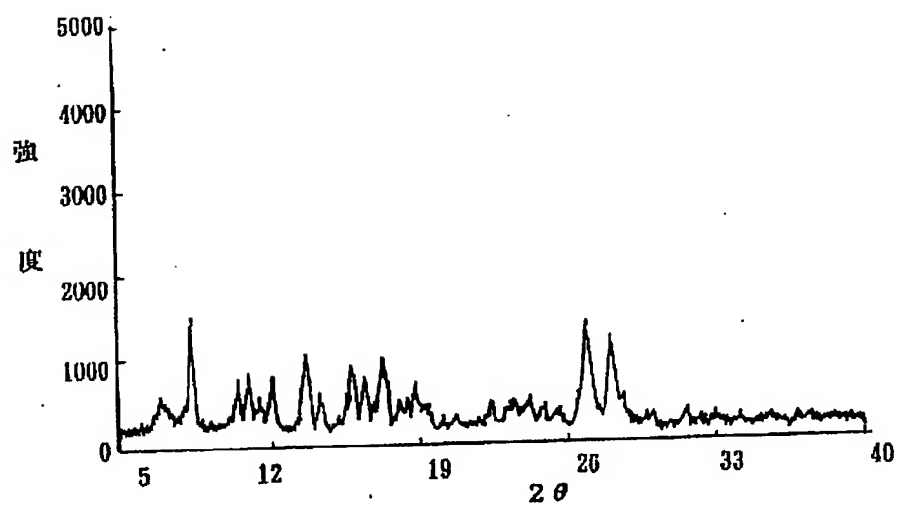
(12)

特開平5-186702

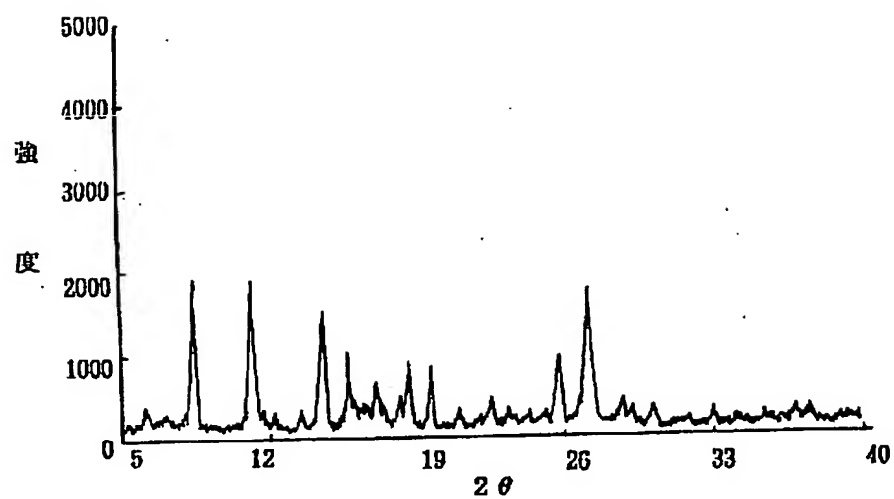
【図9】



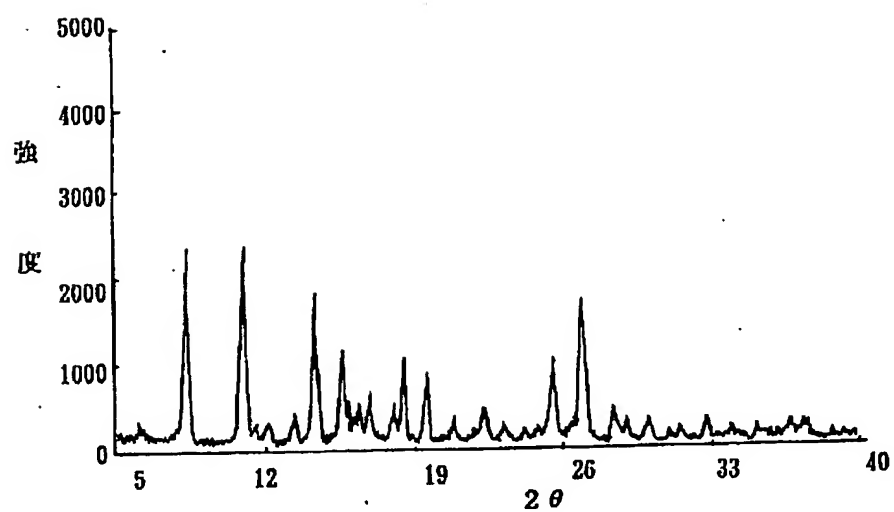
【図10】



【図11】



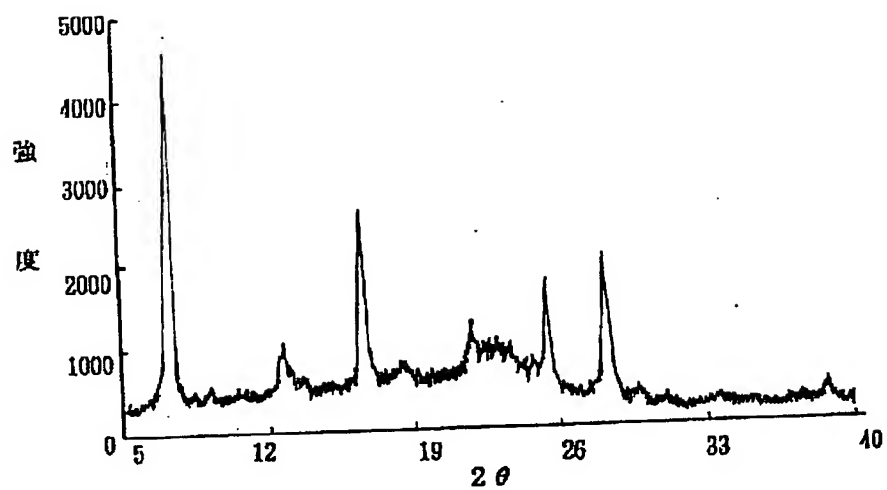
【図12】



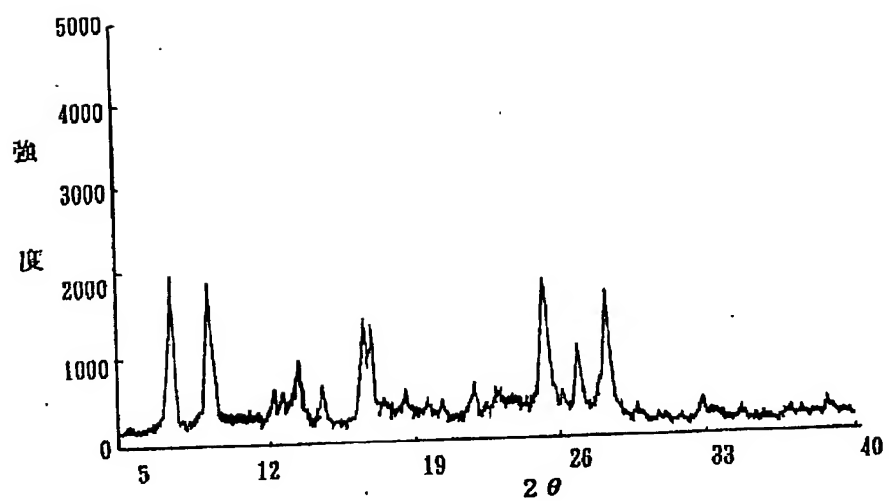
(14)

特開平5-186702

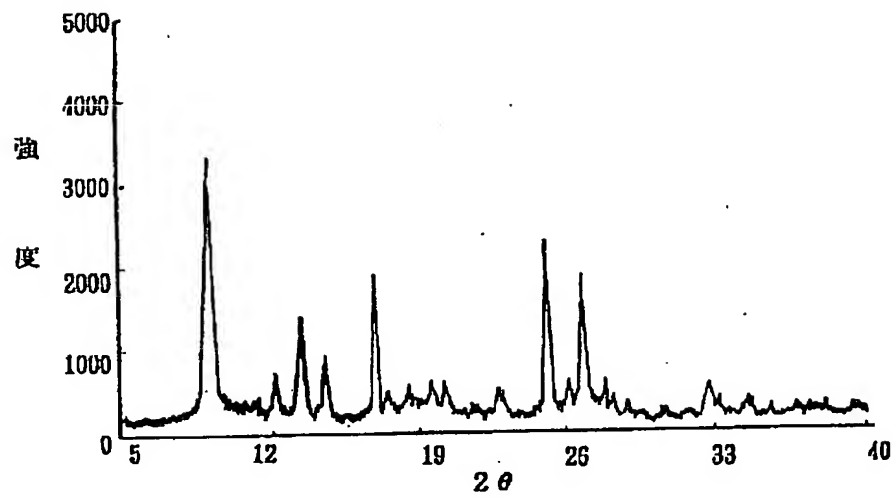
【図13】



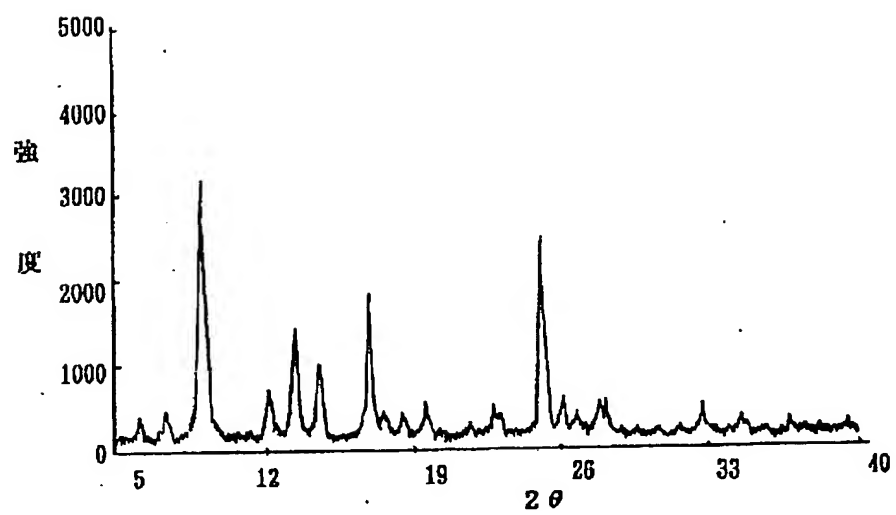
【図14】



【図15】



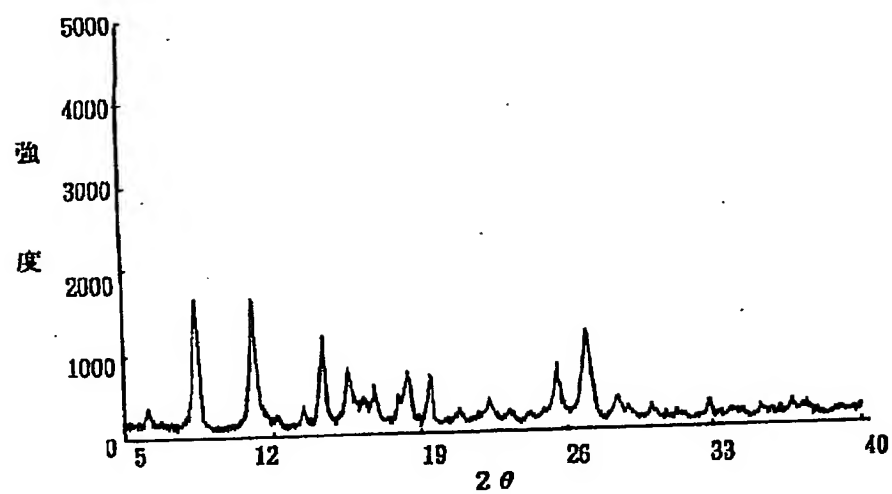
【図16】



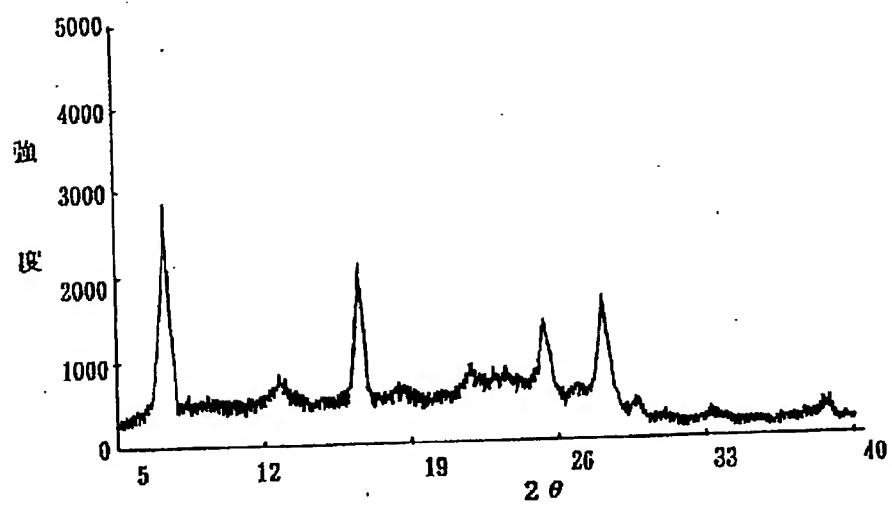
(16)

特開平5-186702

【図17】

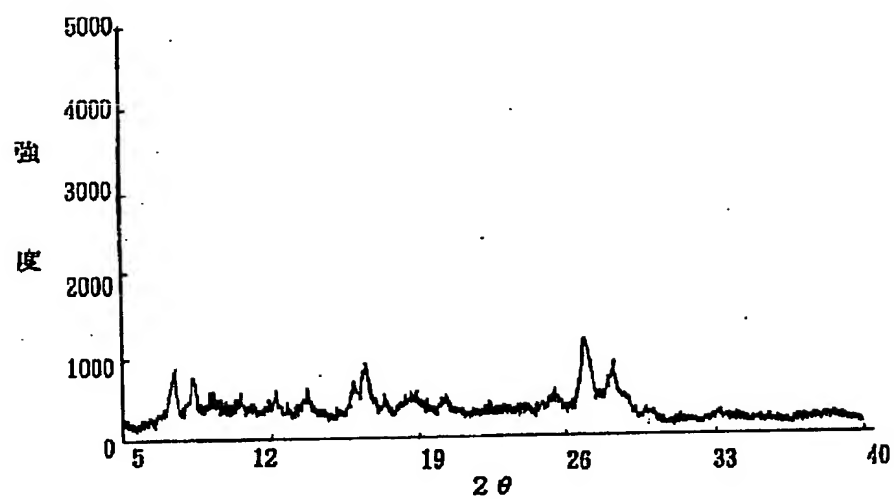


【図18】

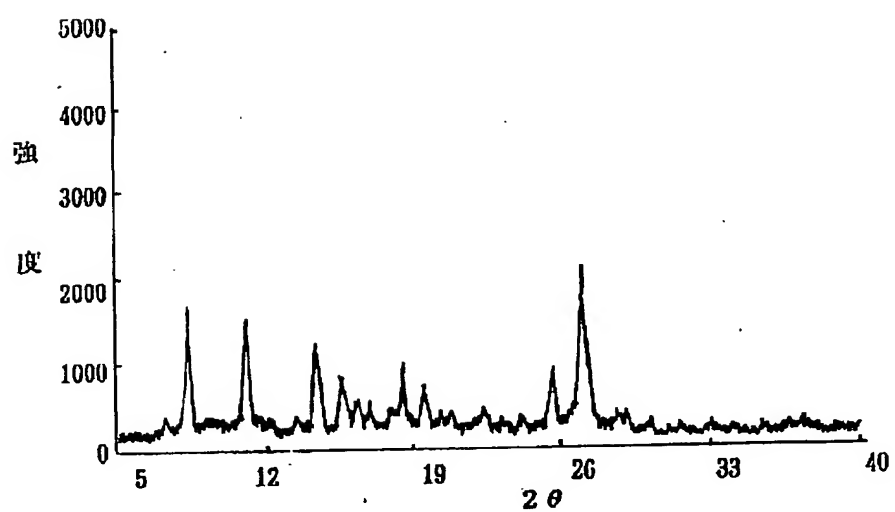




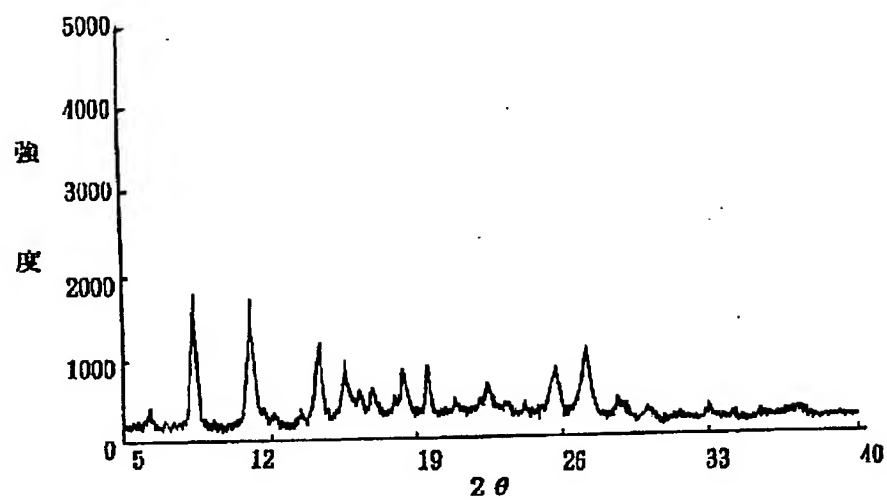
【図19】



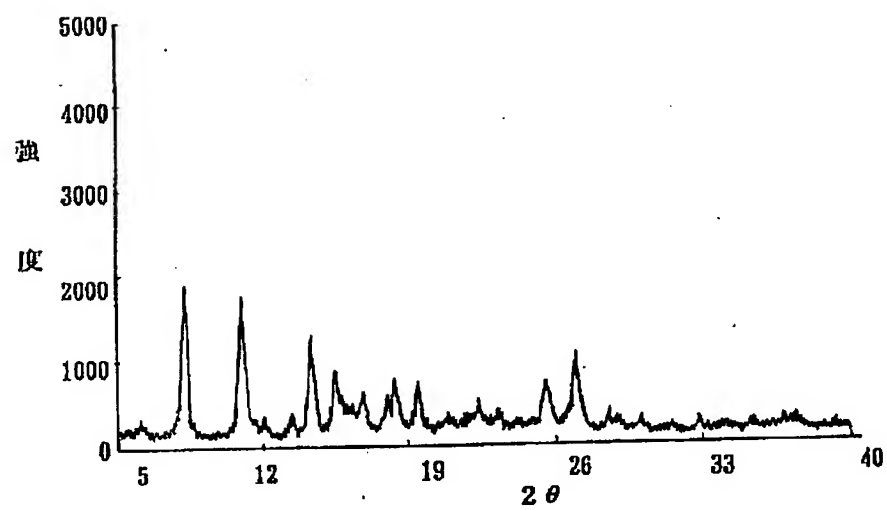
【図20】



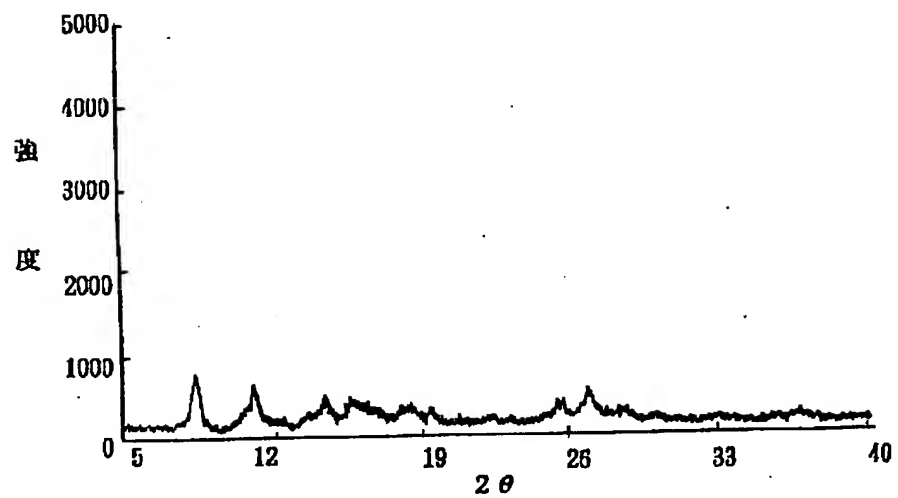
【図21】



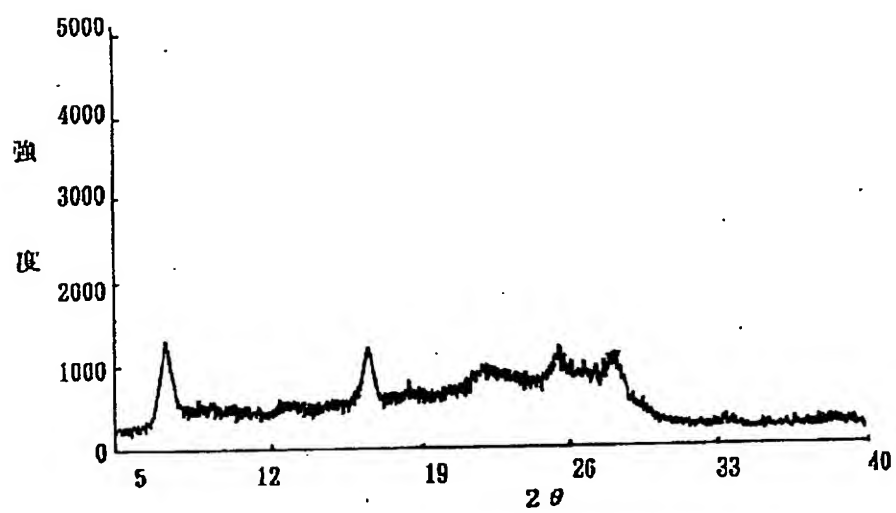
【図22】



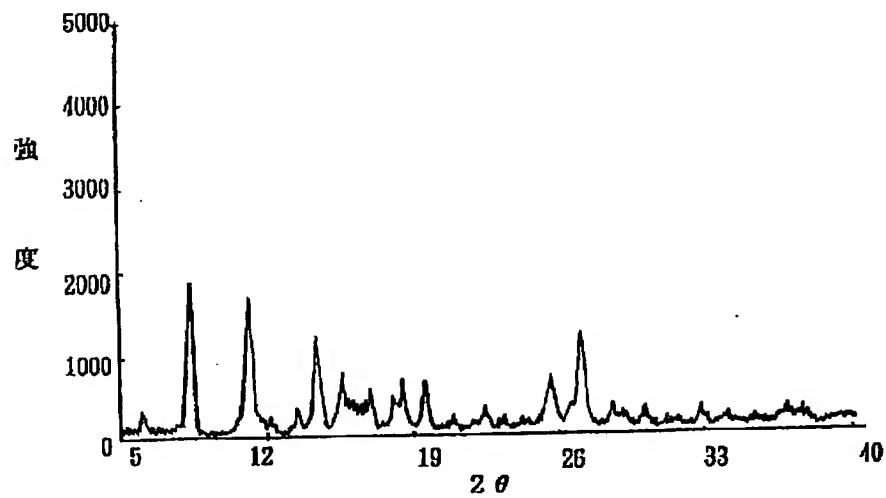
【図23】



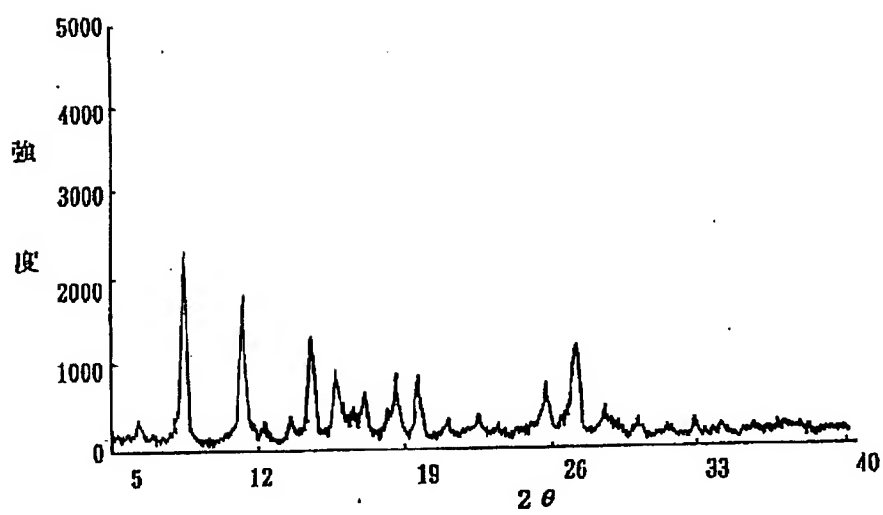
【図24】



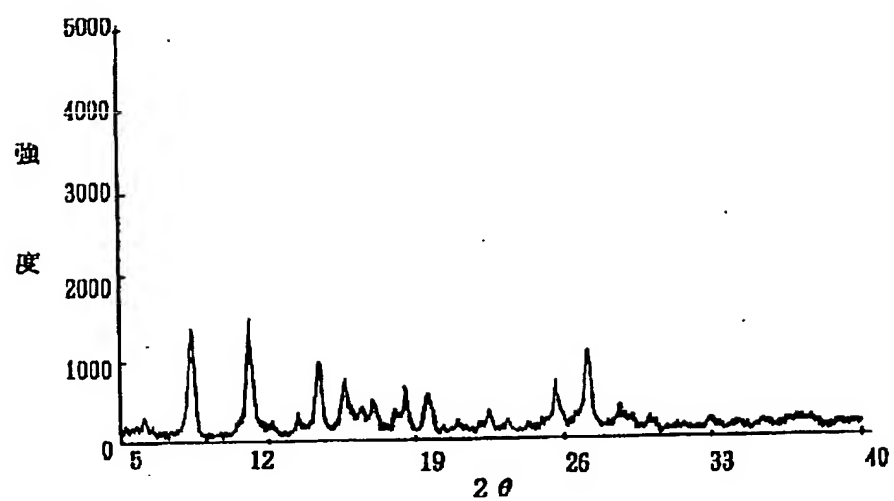
【図25】



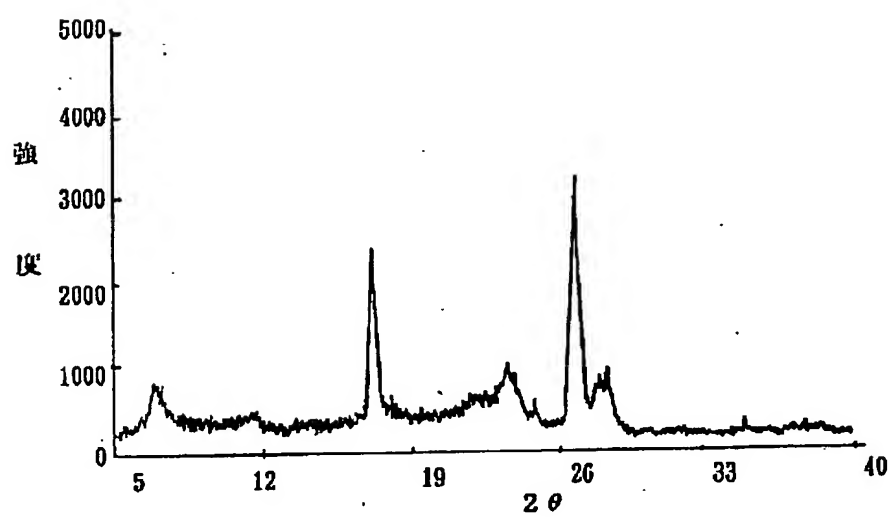
【図26】



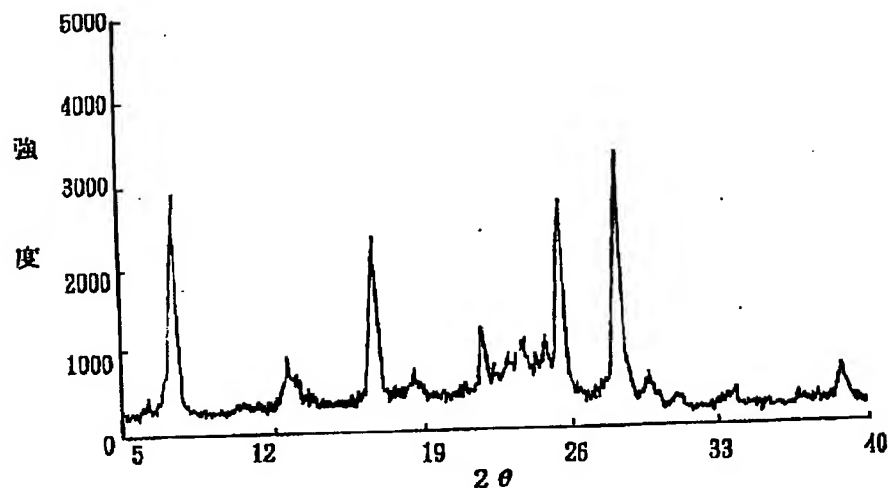
【図27】



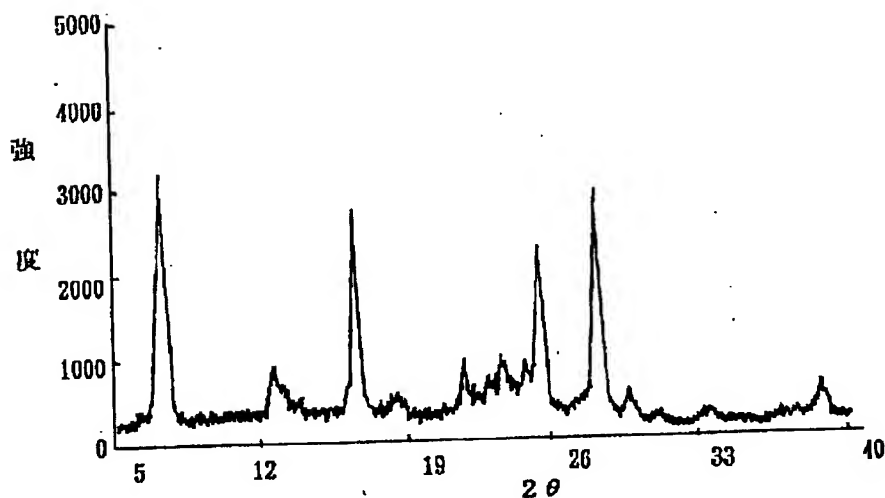
【図28】



【図29】



【図30】



## 【手続補正書】

【提出日】平成4年11月27日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正内容】

【0032】得られた電子写真感光体を、常温常湿（20℃、40％RH）の環境下で、フラットプレートスキナーを用いて、次の測定を行った。

VDDP：-6.0KVのコロナ放電を行って負帯電さ

せ、1秒後の表面電位。

E1/2：モノクロメーターを用いて800nmの単色光にし、感光体表面上で $1\mu\text{W}/\text{cm}^2$ になるように調整し、照射を行い、表面電位がVDDPの1/2になるまでの露光量。

VRP：50erg/cm<sup>2</sup>の白色光を0.5秒照射した後の表面電位。

ΔVDDP：上記帯電、露光を1000回繰り返した後のVDDPと初期VDDPの変動量。

ΔRP：上記帯電、露光を1000回繰り返した後のV

RPと初期VRPの変動量。それらの結果を表2に示す。

\*【補正内容】

【手続補正2】

【0035】

【補正対象書類名】明細書

【表2】

【補正対象項目名】0035

【補正方法】変更

\*

実施例	電荷発生材	電子写真感光体初期特性			耐久性	
		VDDP (V)	E1/2 (erg/cm <sup>2</sup> )	VRP (V)	ΔVDDP (V)	ΔVRP (V)
実施例21	実施例6	-820	1.6	1.9	5	0.3
実施例22	実施例7	-810	1.9	3	10	0.5
実施例23	実施例8	-750	2.5	5	15	2
実施例24	実施例9	-810	1.9	5	10	2
実施例25	実施例10	-820	1.7	7	10	4
実施例26	実施例11	-820	1.7	8	9	4
実施例27	実施例15	-820	1.9	8	11	5
実施例28	実施例16	-810	1.8	6	8	4
実施例29	実施例20	-825	1.7	5	9	3
比較例9	比較例3	-840	4.0	10	25	7
比較例10	比較例4	-850	3.5	8	20	5
比較例11	比較例5	-845	4.0	11	28	8
比較例12	比較例6	-840	2.8	2.3	10	0.5
比較例13	比較例7	-820	2.4	2.1	10	0.8
比較例14	比較例8	-820	1.9	2	15	0.1

フロントページの続き

(72)発明者 飯島 正和

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ

ックス株式会社竹松事業所内

This Page Blank (uspto)